

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE
 in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year)

06 December 2000 (06.12.00)

International application No.

PCT/EP00/03617

Applicant's or agent's file reference

Le A 33 678-WO SCJ

International filing date (day/month/year)

20 April 2000 (20.04.00)

Priority date (day/month/year)

06 May 1999 (06.05.99)

Applicant

SCHOLL, Thomas et al

1. The designated Office is hereby notified of its election made:



in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:

27 October 2000 (27.10.00)



in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was

was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO
 34, chemin des Colombettes
 1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

F. Baechler

Telephone No.: (41-22) 338.83.38



PCT

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

(PCT Article 18 and Rules 43 and 44)

Applicant's or agent's file reference Le A 33 678-WO SCJ	FOR FURTHER ACTION see Notification of Transmittal of International Search Report (Form PCT/ISA/220) as well as, where applicable, item 5 below.	
International application No. PCT/EP 00/ 03617	International filing date (day/month/year) 20/04/2000	(Earliest) Priority Date (day/month/year) 06/05/1999
Applicant BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

This International Search Report has been prepared by this International Searching Authority and is transmitted to the applicant according to Article 18. A copy is being transmitted to the International Bureau.

This International Search Report consists of a total of 3 sheets.

☒ It is also accompanied by a copy of each prior art document cited in this report.

1. Basis of the report

a. With regard to the **language**, the international search was carried out on the basis of the international application in the language in which it was filed, unless otherwise indicated under this item.

☐ the international search was carried out on the basis of a translation of the international application furnished to this Authority (Rule 23.1(b)).

b. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international search was carried out on the basis of the sequence listing :

☐ contained in the international application in written form.

☐ filed together with the international application in computer readable form.

☐ furnished subsequently to this Authority in written form.

☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.

☐ the statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.

☐ the statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished

2. ☐ **Certain claims were found unsearchable** (See Box I).

3. ☐ **Unity of invention is lacking** (see Box II).

4. With regard to the **title**,

☐ the text is approved as submitted by the applicant.

☒ the text has been established by this Authority to read as follows:

hydroxyl group-containing diene rubber

5. With regard to the **abstract**,

☒ the text is approved as submitted by the applicant.

☐ the text has been established, according to Rule 38.2(b), by this Authority as it appears in Box III. The applicant may, within one month from the date of mailing of this international search report, submit comments to this Authority.

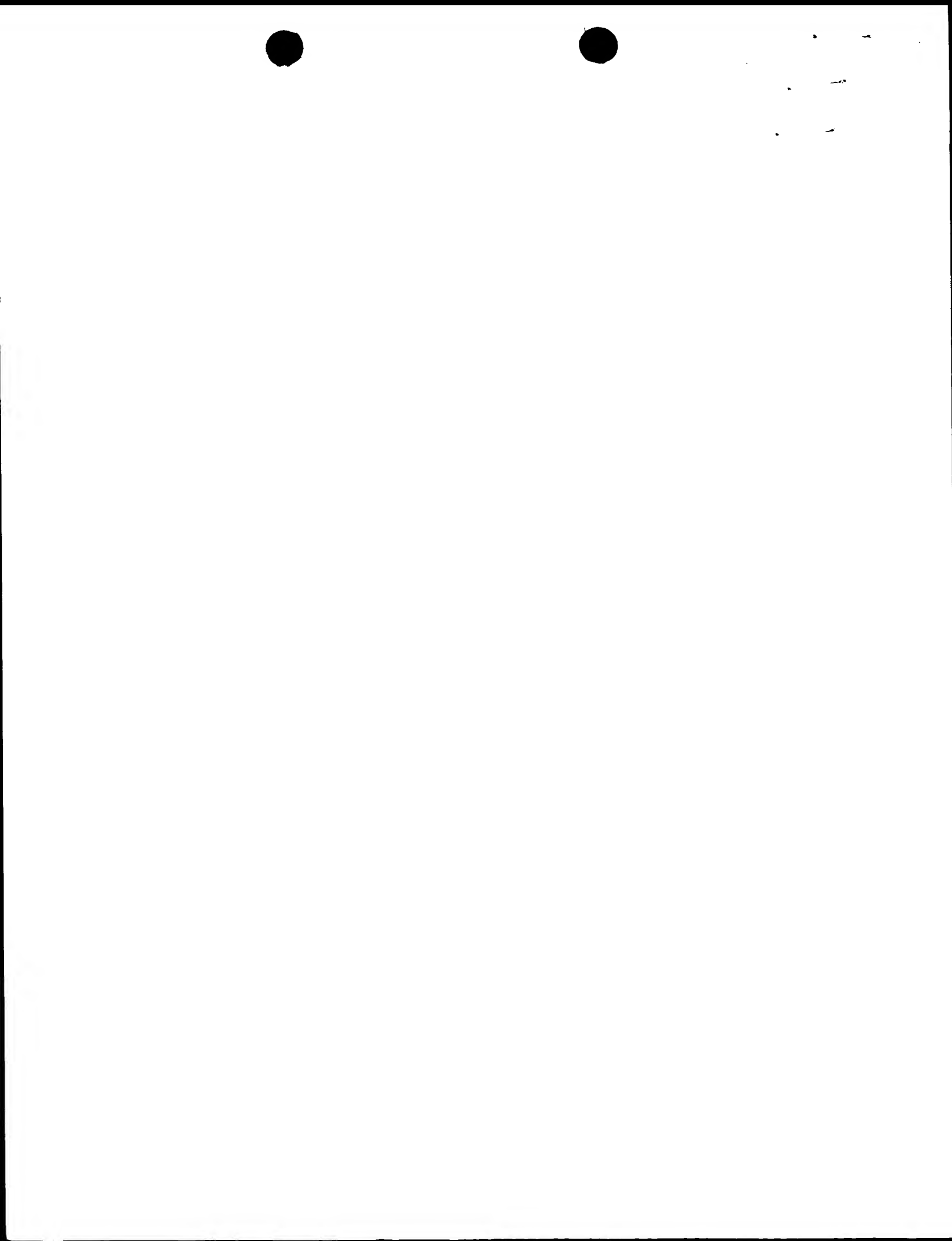
6. The figure of the **drawings** to be published with the abstract is Figure No. _____

☐ as suggested by the applicant.

☐ because the applicant failed to suggest a figure.

☐ because this figure better characterizes the invention.

☐ None of the figures.



A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7: C08L19/00 C08C19/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	C.S.MARVEL ET AL.: "POLYBUTADIENE MODIFIED BY ADDITION OF THIOLS CONTAINING POLAR GROUPS" INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, vol. 45, no. 9, 1953, pages 2090-2093, XP002144506 US page 2093, summary example 262; table III ---	1,2
X	DE 18 16 394 A (BASF) 2 July 1970 (1970-07-02) page 2, line 24; claims; examples ---	1-3
X	EP 0 806 452 A (NIPPON ZEON CO) 12 November 1997 (1997-11-12) cited in the application claims 1,3,19 ---	1-4,7
-/--		

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 August 2000

Date of mailing of the international search report

28/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Humbeeck, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/JP 00/03617

C. (Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 14 70 920 A (PHILLIPS PETROLEUM) 27 March 1969 (1969-03-27) claim 1 -----	5, 6



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/JP 00/03617

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1816394 A	02-07-1970	BE 743409 A FR 2026775 A GB 1283613 A NL 6918786 A	19-06-1970 18-09-1970 02-08-1972 23-06-1970
EP 0806452 A	12-11-1997	US 6057397 A WO 9623027 A	02-05-2000 01-08-1996
DE 1470920 A	27-03-1969	FR 1318385 A GB 933749 A	15-05-1963

Translation

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

9

Applicant's or agent's file reference Le A 33 678-WO SCJ	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/EP00/03617	International filing date (day/month/year) 20 April 2000 (20.04.00)	Priority date (day/month/year) 06 May 1999 (06.05.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C08L 19/00		
Applicant BAYER AKTIENGESELLSCHAFT		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.

2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.

☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 27 October 2000 (27.10.00)	Date of completion of this report 12 January 2001 (12.01.2001)
Name and mailing address of the IPEA/EP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/EP00/03617

I. Basis of the report

1. This report has been drawn on the basis of *(Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to the report since they do not contain amendments.)*:

- ☐ the international application as originally filed.
- ☒ the description, pages 1-11, as originally filed,
 pages _____, filed with the demand,
 pages _____, filed with the letter of _____,
 pages _____, filed with the letter of _____.
- ☒ the claims, Nos. 1-7, as originally filed,
 Nos. _____, as amended under Article 19,
 Nos. _____, filed with the demand,
 Nos. _____, filed with the letter of _____,
 Nos. _____, filed with the letter of _____.
- ☐ the drawings, sheets/fig _____, as originally filed,
 sheets/fig _____, filed with the demand,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____,
 sheets/fig _____, filed with the letter of _____.

2. The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

3. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).

4. Additional observations, if necessary:



V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO
Inventive step (IS)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-7	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

D1: C.S.MARVEL ET AL.; 'POLYBUTADIENE MODIFIED BY ADDITION OF THIOLS CONTAINING POLAR GROUPS' INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY. vol. 45, no. 9, 1953, pages 2090-2093, XP002144506 US

D2: DE-A-18 16 394 (BASF) 2 July 1970 (1970-07-02)

D3: EP-A-0 806 452 (NIPPON ZEON CO) 12 November 1997 (1997-11-12), cited in the application

D4: DE-A-14 70 920 (PHILLIPS PETROLEUM) 27 March 1969 (1969-03-27).

1. D3 is regarded as the closest prior art in relation to the subject matter of Claim 1. It discloses mixtures which contain hydroxyl group-containing rubber.

The subject matter of Claim 1 differs from that known from D3 in that the hydroxyl contents are higher. Furthermore, not only primary hydroxyl groups are mentioned in D3. The glass temperature of the rubber is not mentioned in D3.

The problem to be solved by the present invention can therefore be regarded as that of modifying the hydroxyl group-containing rubber according to D3 in order to improve the properties (for example, skid



resistance, rolling resistance, see application, page 2, lines 18-21) of the rubber.

The solution to the problem suggested in Claim 1 of the present application involves an inventive step for the following reasons (PCT Article 33(3)): It is clear from D3 that, although the primary OH group-containing rubber is most effect with regard to improving the properties (see D3, page 3, line 15), primary hydroxyl group contents in the range of 0.1 to 2 wt.% and glass temperatures of -120 to -50°C are not suggested in any of the documents D1 to D4.

The method for producing the rubber mixtures and the use thereof (Claims 5 and 7) and the dependent claims also meet the PCT requirements with regard to novelty and inventive step.

2. D1 discloses modifications of polybutadiene with polar groups, in particular with thiols that contain primary OH groups (see D1, page 2092, Table III, Example 262). This modification improves the oil resistance of the polybutadiene, but no other properties such as skid resistance or rolling resistance are mentioned.

In D2, polybutadiene is also modified with thiols that contain OH groups, but not for the same purpose as in the present application.

D4 contains only basic technological information and is less relevant.



4

VERTRAG ÜBER INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS

PCT


REC'D 17 JAN 2001

WIPO

PCT

INTERNATIONALER VORLÄUFIGER PRÜFUNGSBERICHT

(Artikel 36 und Regel 70 PCT)

Aktenzeichen des Anmelders oder Anwalts Le A 33 678-WO SCJ	WEITERES VORGEHEN siehe Mitteilung über die Übersendung des internationalen vorläufigen Prüfungsberichts (Formblatt PCT/IPEA/416)	
Internationales Aktenzeichen PCT/EP00/03617	Internationales Anmeldedatum (Tag/Monat/Jahr) 20/04/2000	Prioritätsdatum (Tag/Monat/Tag) 06/05/1999
Internationale Patentklassifikation (IPK) oder nationale Klassifikation und IPK C08L19/00		
Anmelder BAYER AKTIENGESELLSCHAFT et al.		
<p>1. Dieser internationale vorläufige Prüfungsbericht wurde von der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde erstellt und wird dem Anmelder gemäß Artikel 36 übermittelt.</p> <p>2. Dieser BERICHT umfaßt insgesamt 5 Blätter einschließlich dieses Deckblatts.</p> <p><input type="checkbox"/> Außerdem liegen dem Bericht ANLAGEN bei; dabei handelt es sich um Blätter mit Beschreibungen, Ansprüchen und/oder Zeichnungen, die geändert wurden und diesem Bericht zugrunde liegen, und/oder Blätter mit vor dieser Behörde vorgenommenen Berichtigungen (siehe Regel 70.16 und Abschnitt 607 der Verwaltungsrichtlinien zum PCT).</p> <p>Diese Anlagen umfassen insgesamt Blätter.</p>		
<p>3. Dieser Bericht enthält Angaben zu folgenden Punkten:</p> <ul style="list-style-type: none"> I <input checked="" type="checkbox"/> Grundlage des Berichts II <input type="checkbox"/> Priorität III <input type="checkbox"/> Keine Erstellung eines Gutachtens über Neuheit, erfinderische Tätigkeit und gewerbliche Anwendbarkeit IV <input type="checkbox"/> Mangelnde Einheitlichkeit der Erfindung V <input checked="" type="checkbox"/> Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung VI <input type="checkbox"/> Bestimmte angeführte Unterlagen VII <input type="checkbox"/> Bestimmte Mängel der internationalen Anmeldung VIII <input type="checkbox"/> Bestimmte Bemerkungen zur internationalen Anmeldung 		
Datum der Einreichung des Antrags 27/10/2000	Datum der Fertigstellung dieses Berichts 12.01.2001	
Name und Postanschrift der mit der internationalen vorläufigen Prüfung beauftragten Behörde:  Europäisches Patentamt D-80298 München Tel. +49 89 2399 - 0 Tx: 523656 epmu d Fax: +49 89 2399 - 4465	Bevollmächtigter Bediensteter Wirth, M Tel. Nr. +49 89 2399 8595	





I. Grundlage des Berichts

1. Dieser Bericht wurde erstellt auf der Grundlage (*Ersatzblätter, die dem Anmeldeamt auf eine Aufforderung nach Artikel 14 hin vorgelegt wurden, gelten im Rahmen dieses Berichts als "ursprünglich eingereicht" und sind ihm nicht beigelegt, weil sie keine Änderungen enthalten.*):

Beschreibung, Seiten:

1-11 ursprüngliche Fassung

Patentansprüche, Nr.:

1-7 ursprüngliche Fassung

2. Hinsichtlich der **Sprache**: Alle vorstehend genannten Bestandteile standen der Behörde in der Sprache, in der die internationale Anmeldung eingereicht worden ist, zur Verfügung oder wurden in dieser eingereicht, sofern unter diesem Punkt nichts anderes angegeben ist.

Die Bestandteile standen der Behörde in der Sprache: zur Verfügung bzw. wurden in dieser Sprache eingereicht; dabei handelt es sich um

- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen Recherche eingereicht worden ist (nach Regel 23.1(b)).
- ☐ die Veröffentlichungssprache der internationalen Anmeldung (nach Regel 48.3(b)).
- ☐ die Sprache der Übersetzung, die für die Zwecke der internationalen vorläufigen Prüfung eingereicht worden ist (nach Regel 55.2 und/oder 55.3).

3. Hinsichtlich der in der internationalen Anmeldung offenbarten **Nucleotid- und/oder Aminosäuresequenz** ist die internationale vorläufige Prüfung auf der Grundlage des Sequenzprotokolls durchgeführt worden, das:

- ☐ in der internationalen Anmeldung in schriftlicher Form enthalten ist.
- ☐ zusammen mit der internationalen Anmeldung in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in schriftlicher Form eingereicht worden ist.
- ☐ bei der Behörde nachträglich in computerlesbarer Form eingereicht worden ist.
- ☐ Die Erklärung, daß das nachträglich eingereichte schriftliche Sequenzprotokoll nicht über den Offenbarungsgehalt der internationalen Anmeldung im Anmeldezeitpunkt hinausgeht, wurde vorgelegt.
- ☐ Die Erklärung, daß die in computerlesbarer Form erfassten Informationen dem schriftlichen Sequenzprotokoll entsprechen, wurde vorgelegt.

4. Aufgrund der Änderungen sind folgende Unterlagen fortgefallen:

- ☐ Beschreibung, Seiten:
- ☐ Ansprüche, Nr.:
- ☐ Zeichnungen, Blatt:



5. ☐ Dieser Bericht ist ohne Berücksichtigung (von einigen) der Änderungen erstellt worden, da diese aus den angegebenen Gründen nach Auffassung der Behörde über den Offenbarungsgehalt in der ursprünglich eingereichten Fassung hinausgehen (Regel 70.2(c)).

(Auf Ersatzblätter, die solche Änderungen enthalten, ist unter Punkt 1 hinzuweisen; sie sind diesem Bericht beizufügen).

6. Etwaige zusätzliche Bemerkungen:

V. Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

1. Feststellung

Neuheit (N)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	
Erfinderische Tätigkeit (ET)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	
Gewerbliche Anwendbarkeit (GA)	Ja: Ansprüche	1-7
	Nein: Ansprüche	

2. Unterlagen und Erklärungen
siehe Beiblatt



Punkt V

Begründete Feststellung nach Artikel 35(2) hinsichtlich der Neuheit, der erfinderischen Tätigkeit und der gewerblichen Anwendbarkeit; Unterlagen und Erklärungen zur Stützung dieser Feststellung

D1: C.S.MARVEL ET AL.: 'POLYBUTADIENE MODIFIED BY ADDITION OF THIOLS CONTAINING POLAR GROUPS' INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, vol. 45, no. 9, 1953, pages 2090-2093, XP002144506 US

D2: DE 18 16 394 A (BASF) 2 July 1970 (1970-07-02)

D3: EP-A-0 806 452 (NIPPON ZEON CO) 12 November 1997 (1997-11-12) cited in the application

D4: DE 14 70 920 A (PHILLIPS PETROLEUM) 27 March 1969 (1969-03-27)

1. Das Dokument D3 wird als nächstliegender Stand der Technik gegenüber dem Gegenstand des Anspruchs 1 angesehen. Es offenbart Mischungen, die hydroxylgruppenhaltige Kautschuke enthalten.

Der Gegenstand des Anspruchs 1 unterscheidet sich von dem bekannten Dokument D3 dadurch, daß die Hydroxylgehalte höher sind. Desweiteren werden in D3 nicht nur primäre Hydroxylgruppen genannt. Die Glasstemperatur des Kautschuks wird in D3 nicht erwähnt.

Die mit der vorliegenden Erfindung zu lösende Aufgabe kann somit darin gesehen werden, daß die hydroxylgruppenhaltigen Kautschuke gemäß D3 modifiziert werden, um die Eigenschaften (z.B. Naßrutschfestigkeit, Rollwiderstand, siehe Anmeldung Seite 2, Linien 18-21) der Kautschuke zu verbessern.

Die in Anspruch 1 der vorliegenden Anmeldung für diese Aufgabe vorgeschlagene Lösung beruht aus folgenden Gründen auf einer erfinderischen Tätigkeit (Artikel 33(3) PCT): Aus D3 wird deutlich, daß die primäre OH-Gruppen tragenden Kautschuke bezüglich der Eigenschaftsverbesserung am effektivsten sind (siehe D3, Seite 3, Linie 15), jedoch werden in keinem der Dokumente D1-4 primäre Hydroxylgruppengehalte im Bereich von 0,1-2 Gew% und Glasstemperaturen von -120 bis -50°C vorgeschlagen.



Das Verfahren zur Herstellung der Kautschukmischungen und deren Verwendung (Ansprüche 5 und 7), sowie die abhängigen Ansprüche erfüllen ebenfalls die Erfordernisse des PCT im Bezug auf Neuheit und erfinderische Tätigkeit.

2. D1 offenbart Modifizierungen von Polybutadien mit polaren Gruppen, insbesondere mit Thiolen, die primäre OH-Gruppen enthalten (siehe D1, Seite 2092, Tabelle III, Beispiel 262). Diese Modifizierung verbessert die Ölfestigkeit des Polybutadiens, es werden jedoch keine weiteren Eigenschaften wie Naßrutschfestigkeit oder Rollwiderstand erwähnt.

In D2 wird Polybutadien auch mit Thiolen, die OH-gruppen enthalten modifiziert, aber nicht zu demselben Zweck wie in der vorliegenden Anmeldung.

D4 enthält nur technologische Grundlagen und ist weniger relevant.



PCT

ORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁷ : C08L 19/00, C08C 19/20	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/68311 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 16. November 2000 (16.11.00) not. sk
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03617 (22) Internationales Anmeldedatum: 20. April 2000 (20.04.00) (30) Prioritätsdaten: 199 20 894.8 6. Mai 1999 (06.05.99) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SCHOLL, Thomas [DE/DE]; Alte Wipperfurther Strasse 24 A, D-51469 Bergisch Gladbach (DE). TRIMBACH, Jürgen [DE/DE]; Wupperstrasse 73, D-50859 Köln (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE).		(81) Bestimmungsstaaten: AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: HYDROXYL GROUP-CONTAINING DIENE RUBBER (54) Bezeichnung: HYDROXYLGRUPPENHALTIGER DIENKAUTSCHUK (57) Abstract <p>The invention relates to rubber mixtures containing diene rubbers which contain 0.1 – 2 wt. % primary hydroxyl groups and have a glass transition temperature of –120 to –50 °C. The invention also relates to mixtures comprising filling materials, optionally other rubbers and rubber adjutants and vulcanizates produced therefrom. The inventive rubber mixtures are suitable for use in the production of fully reinforcing, abrasion-resisting shaped bodies, especially in the production of tyres which exhibit a particularly high degree of anti-skid resistance in wet driving conditions.</p> (57) Zusammenfassung <p>Die vorliegende Erfindung betrifft Kautschukmischungen enthaltend Dienkautschuke mit einem Gehalt an primären Hydroxylgruppen von 0,1 bis 2 Gew.-% und einer Glastemperatur von –120 bis –50 °C sowie deren Mischungen mit Füllstoffen, gegebenenfalls weiteren Kautschuken und Kautschukhilfsmitteln und daraus hergestellte Vulkanisate. Die erfindungsgemässen Kautschukmischungen eignen sich zur Herstellung von hochverstärkten, abriebbeständigen Formkörpern, insbesondere zur Herstellung von Reifen, die eine besonders hohe Nassrutschfestigkeit aufweisen.</p> <p style="text-align: center; font-size: 2em; font-family: cursive;">LeA 33678</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidshan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauritanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZV	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

HYDROXYLGRUPPENHALTIGER DIENKAUTSCHUK

Die vorliegende Erfindung betrifft Kautschukmischungen enthaltend Dienkautschuke mit einem Gehalt an primären Hydroxylgruppen von 0,1 bis 2 Gew.-% und einer Glasktemperatur von -120 bis -50°C sowie deren Mischungen mit Füllstoffen, gegebenenfalls weiteren Kautschuken und Kautschukhilfsmitteln und daraus hergestellte Vulkanisate. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eignen sich zur Herstellung von hochverstärkten, abriebbeständigen Formkörpern, insbesondere zur Herstellung von Reifen, die eine besonders hohe Naßrutschfestigkeit aufweisen.

Doppelbindungshaltige Lösungskautschuke, wie Lösungs-Polybutadien und Lösungs-Styrol/Butadien-Kautschuke besitzen gegenüber entsprechenden Emulsionskautschuken Vorteile bei der Herstellung rollwiderstandsarmer Reifenauflflächen. Die Vorteile liegen u.a. in der Steuerbarkeit des Vinylgehalts und der damit verbundenen Glasktemperatur, des cis-Gehaltes und der Molekülverzweigung. Hieraus ergeben sich in der praktischen Anwendung besondere Vorteile in der Relation von Abrieb, Naßrutschfestigkeit und Rollwiderstand des Reifens. So beschreibt US-PS 5.227.425 die Herstellung von Reifenauflflächen aus einem Lösungs-SBR-Kautschuk und Kieselsäure. Zur weiteren Verbesserung der Eigenschaften sind zahlreiche Methoden zur Endgruppen-Modifizierung entwickelt worden, wie z.B. in EP-A 334 042 beschrieben, mit Dimethylaminopropyl-acrylamid oder, wie in EP-A 447.066 beschrieben, mit Silylethern. Durch das hohe Molekulargewicht der Kautschuke ist der Gewichtsanteil der Endgruppe jedoch gering und kann daher die Wechselwirkung zwischen Füllstoff und Kautschukmolekül nur wenig beeinflussen. Es war eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung Lösungs-Dienkautschuke, wie Lösungspolybutadien und Polyisopren, mit einem günstigeren Gehalt an wirkungsvollen Gruppen zur Füllstoffwechselwirkung herzustellen.

Ein Verfahren zur Herstellung von hydroxylgruppenhaltigen Lösungs-Polybutadien-Kautschuken wird auch in DE-OS 2.653.144 beschrieben. Diese Kautschuke besitzen

jedoch einen deutlich höheren Gehalt an Hydroxylgruppen verbunden mit deutlich höheren Glastemperaturen.

5 Ein Verfahren zur Hydroxylierung von Kautschuken beschreibt EP-A 464.478, wobei es sich jedoch um die Einführung von sekundären Hydroxylgruppen handelt, die weit weniger effektiv sind als die primären Hydroxylgruppen der vorliegenden Erfindung.

10 Hydroxylgruppenhaltige Emulsions- und Lösungskautschuke beschreibt auch EP-806.452 A1, wobei die hier beschriebenen Hydroxylgehalte für Lösungskautschuke verfahrensbedingt in einem deutlich niedrigeren Bereich (0,009 bis 0,061 %) und bei den beschriebenen Emulsionskautschuken die Glastemperaturen bedingt durch den Styrolgehalt wesentlich höher liegen ($> -40^{\circ}\text{C}$).

15 Es wurde jetzt gefunden, daß sich aus hydroxylgruppenhaltigen Lösungs-Dienkautschuken mit einem Gehalt von 0,1 bis 2 Gew.-% gebundenen primären Hydroxylgruppen und einer Glastemperatur von -120 bis -50°C Kautschukmischungen und Kautschukvulkanisate mit überraschend verbesserten dynamischen Dämpfungseigen-
20 schaften im naßrutschfestigkeitsrelevanten Temperaturbereich und im rollwiderstandsrelevanten Temperaturbereich und sowie verbessertem Abriebverhalten herstellen lassen. Weitere überraschende Vorteile wurden erhalten, wenn die Herstellung der Kautschukmischung nicht wie üblich im Knetter sondern durch Mischen einer Lösung von hydroxylgruppenhaltigem Kautschuk und oxidischem oder silikatischen Füllstoff in organischem Lösungsmittel erfolgte und anschließend das Lösungsmittel
25 mit Wasserdampf entfernt wurde, da dann der Füllstoff vollständig mit dem Kautschuk ausgefällt wird und nicht, wie beim Einsatz von unmodifiziertem Kautschuk, im Abwasser verbleibt.

30 Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind daher Kautschukmischungen enthaltend einen oder mehrere hydroxylgruppenhaltige Kautschuke aufgebaut aus Diolefinen, dadurch gekennzeichnet, daß der oder die hydroxylgruppenhaltigen Kautschuke im

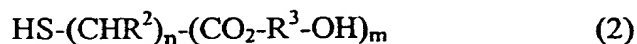
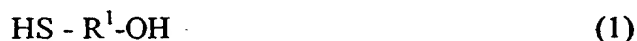
Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-% gebundene primäre Hydroxylgruppen enthalten und eine Glasatemperatur zwischen -120 bis -50°C besitzen sowie Füllstoffe. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung besagter Kautschukmischungen zur Herstellung von Kautschukvulkanisaten, insbesondere kiesel säuregefüllten Reifenlaufflächen mit besonders hoher Abriebbeständigkeit, besonders hoher Naßrutschfestigkeit und geringem Rollwiderstand.

Geeignete Diolefine sind insbesondere sind 1.3-Butadien, Isopren, 1.3-Pentadien, 2.3-Dimethylbutadien, 1-Phenyl-1.3-butadien und 1.3-Hexadien. Besonders bevorzugt werden 1.3-Butadien und Isopren.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Kautschuke für die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen erfolgt bevorzugt durch Polymerisation mittels Koordinationskatalysatoren in Gegenwart eines Lösungsmittels oder anionische Lösungspolymerisation. Unter Koordinationskatalysatoren sind in diesem Zusammenhang Ziegler-Natta-Katalysatoren, Koordinations-Katalysatoren und monometallische Katalysatorsysteme zu verstehen. Bevorzugte Koordinationskatalysatoren sind solche auf Basis Ni, Co, Ti oder Nd. Katalysatoren für die anionische Lösungspolymerisation sind auf Alkali- oder Erdalkalimetallbasis, wie z.B. n-Butyllithium. Zusätzlich können die bekannten randomizer und Kontrollagentien für die Mikrostruktur des Polymers verwendet werden. Derartige Lösungspolymerisationen sind bekannt und z.B. in I. Franta Elastomers and Rubber Compounding Materials; Elsevier 1989, Seite 113 - 131 und in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Thieme Verlag, Stuttgart, 1961, Band XIV/1 Seiten 645 bis 673 oder im Band E 20 (1987), Seiten 114 bis 134 und Seiten 134 bis 153 beschrieben. Die primären Hydroxylgruppen werden in einer nachgeschalteten Reaktion am fertigen Polymer eingeführt. Methoden zur Einführung der primären Hydroxylgruppen sind z.B. die Addition von primären hydroxylgruppenhaltigen Mercaptanen, Anlagerung von Formaldehyd, Umsetzung mit Kohlenmonoxid und anschließende Hydrierung, Hydroborierung und anschließende oxidative Hydrolyse der Boranverbindung.

Die Einführung der Hydroxylgruppen erfolgt bevorzugt durch die Anlagerung von Hydroxylmercaptanen der allgemeinen Formel (1) und/oder hydroxylgruppenhaltigen Mercaptocarbonsäureestern der allgemeinen Formel (2). Die Reaktion wird bevorzugt in Lösung, gegebenenfalls in Gegenwart von Radikalstartern durchgeführt.

5



worin

10

R^1 für eine lineare, verzweigte oder cyclische C_1 - C_{36} -Alkylengruppe steht, die gegebenenfalls mit bis zu 6 weiteren Hydroxylgruppen substituiert sein kann oder durch Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

15

R^2 für Wasserstoff, oder eine C_1 - C_6 -Alkylgruppe und

R^3 für eine lineare, verzweigte oder cyclische C_2 - C_{36} -Alkylengruppe steht, die gegebenenfalls mit bis zu 6 weiteren Hydroxylgruppen substituiert sein kann oder durch Stickstoff-, Sauerstoff- oder Schwefelatome unterbrochen sein kann,

20

OH für eine primäre Hydroxylgruppe steht,

25 n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeutet,

m eine ganze Zahl von 1 bis 2 bedeutet.

30

Unter C_1 - C_{36} -Alkylen werden sämtliche dem Fachmann bekannte lineare, cyclische oder verzweigte Alkylenreste mit 1 bis 36 C-Atomen verstanden, wie Methylen, Ethylen, n-Propylen, i-Propylen, n-Butylen, i-Butylen, t-Butylen, n-Pentylen,

i-Pentylen, neo-Pentylen, n-Hexylen, Cyclohexylen, i-Hexylen, Heptylen, Octylen, Nonylen, Decylen, Undecylen und Dodecylen.

5 Bevorzugte Hydroxylmercaptane sind Mercaptoethanol, 1-Mercapto-3-propanol, 1-Mercapto-4-butanol, 3-Mercapto-1,2-propandiol (Thioglycerin), α -Mercapto- ω -Hydroxy-oligoethylenoxide, wie z.B. α -Mercapto- ω -Hydroxy-octaethylenglykol oder die entsprechenden Ethylenoxid/Propylenoxid-Mischpolyether. Besonders bevorzugt werden Mercaptoethanol, Thioglycerin und α -Mercapto- ω -hydroxy-oligoethylenoxide.

10

Bevorzugte hydroxylgruppenhaltige Mercaptocarbonsäureester sind Ester der Mercaptoessigsäure, Mercaptopropionsäure und Mercaptobuttersäure mit Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Octaethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, Tetrapropylenglykol, 15 Glycerin, N-Methyl-diethanolamin. Besonders bevorzugt werden die entsprechenden Ester der Mercaptoessigsäure und der 3-Mercaptopropionsäure.

20

Geeignete Radikalstarter zur Anlagerung der Hydroxylmercaptane an die hydroxylgruppenhaltigen Kautschuke sind z.B. Azoinitiatoren, wie Azobisisobuttersäurenitril, Azobiscyclohexannitril und Peroxide, wie Dilauroylperoxid, Benzpinakolsilylether oder Photoinitiatoren in Gegenwart von UV- oder sichtbarem Licht. Besonders bevorzugt werden Diacylperoxide, insbesondere Dilauroylperoxid, Didecanoylperoxid, Di-(3,3,5-trimethylhexanoyl) peroxid, Disuccinoylperoxid, Dibenzoylperoxid und Perketale, wie 1.1-Di(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan, 1.1-Di(tert.-butylperoxy)-cyclohexan und 1.1-Di(tert.-butylperoxy)-butan.

25

Bevorzugte Mengen an Radikalstartern sind 0,5 bis 20 Gew.-% bezogen auf Hydroxylmercaptan.

30

Die mittleren Molgewichte der hydroxylgruppenhaltigen Kautschuke liegen zwischen 50.000 und 2.000.000, vorzugsweise zwischen 100.000 und 1.000.000.

Die Mooney-Viskosität ML 1+4 der Copolymere liegt zwischen 10 bis 200, vorzugsweise 30 bis 150, gemessen bei 100°C.

- 5 Der Gehalt an einpolymerisierten 1.2-Butadien-Einheiten („Vinylgehalt“) liegt zwischen 0 und 60 Gew. %, vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%.

- 10 Die Glasstemperatur liegt zwischen -120 bis -50°C, vorzugsweise -120 bis -70°C. Die Glasstemperatur kann mit bekannten Methoden bestimmt werden z.B. mittels DSC (Differential-Scanning-Calorimetrie, Aufheizrate 20 K/Min.) bestimmt werden.

Der cis-1.4-Gehalt an einpolymerisierten Dienen liegt zwischen 10 und 100 %, bevorzugt zwischen 30 bis 99 %, besonders bevorzugt zwischen 90 - 99 %.

- 15 Der Gehalt an primären Hydroxylgruppen liegt zwischen 0,1 bis 2 Gew.-%, bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 0,75 Gew. %, bezogen auf Kautschuk.

- 20 Der Gehalt an Hydroxylgruppen kann nach bekannten Methoden ermittelt werden, also z.B. durch Spektroskopie, Titrimetrie, Elementaranalyse oder durch die Bestimmung der sogenannten Hydroxylzahl (OH-Zahl), also durch Umsatz mit Reagentien, die in Berührung mit OH-Gruppen titrierbare Säuren abspalten. Siehe hierzu DIN 53.240.

- 25 Die erfindungsgemäßen Kautschuke mit einer Glasstemperatur von -120 bis -50°C und 0,1 bis 2 Gew. % Hydroxylgruppen können alleine, im Verschnitt mit aromatischen oder aliphatischen Ölen oder im Gemisch mit anderen Kautschuken verwendet werden. Für die Herstellung von Kautschukvulkanisaten eignen sich als zusätzliche Kautschuke neben Naturkautschuk auch Synthesekautschuke. Bevorzugte
30 Synthesekautschuke sind beispielsweise bei W. Hofmann, Kautschuktechnologie,

Gentner Verlag, Stuttgart 1980 und I. Franta, Elastomers and Rubber Compounding Materials, Elsevier, Amsterdam 1989 beschrieben. Sie umfassen u.a.

- BR - Polybutadien
- 5 ABR - Butadien/Acrylsäure-C₁-C₄-alkylester-Copolymere
- CR Polychloropren
- IR - Polyisopren
- SBR - Styrol/Butadien-Copolymerisate mit Styrolgehalten von 1 bis 60,
vorzugsweise 20 bis 50 Gew.-%
- 10 IIR - Isobutylen/Isopren-Copolymerisate
- NBR - Butadien/Acrylnitril-Copolymere mit Acrylnitrilgehalten von 5 bis 60,
vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-%
- HNBR - teilhydrierter oder vollständig hydrierter NBR-Kautschuk
- EPDM - Ethylen/Propylen/Dien-Copolymerisate

15

sowie Mischungen dieser Kautschuke. Für die Herstellung von Kfz-Reifen sind insbesondere Naturkautschuk, Emulsions-SBR sowie Lösungs-SBR-Kautschuke mit einer Glasatemperatur oberhalb von -50°C, Polybutadienkautschuk mit hohem 1.4-cis-Gehalt (>90 %), der mit Katalysatoren auf Basis Ni, Co, Ti oder Nd hergestellt wird, sowie Polybutadienkautschuk mit einem Vinylgehalt von 0 bis 75 % sowie deren Mischungen von Interesse.

20

Ganz besonders bevorzugte erfindungsgemäße Kautschukmischungen enthalten neben dem Hydroxylgruppen-haltigen Kautschuk mit einer Glasatemperatur zwischen -120°

25 bis -50°C zusätzliche Kautschuke ausgewählt aus der Reihe Naturkautschuk, Polysiopren und Styrol/Butadien-Copolymere mit Styrolgehalten zwischen 10 und 50 Gew. %. Die Menge an diesen zusätzlichen Kautschuken liegt üblicherweise im Bereich von 0,5 bis 95, bevorzugt 40 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Kautschukmenge in der Kautschukmischung. Die Menge an zusätzlich zugegebenen

30 Kautschuken richtet sich wieder nach dem jeweiligen Verwendungszweck der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen enthalten 5 bis 300 Gew.-Teile eines aktiven oder inaktiven Füllstoffs, wie z.B.

- 5 - hochdisperse Kieselsäuren, hergestellt z.B. durch Fällung von Lösungen von Silikaten oder Flammenhydrolyse von Siliciumhalogeniden mit spezifischen Oberflächen von 5 bis 1000, vorzugsweise 20 bis 400 m²/g (BET-Oberfläche) und mit Primärteilchengrößen von 10 bis 400 nm. Die Kieselsäuren können gegebenenfalls auch als Mischoxide mit anderen Metalloxiden, wie Al-, Mg-,
10 Ca-, Ba-, Zn-, Zr-, Ti-oxiden vorliegen,
- synthetische Silikate, wie Aluminiumsilikat, Erdalkalisilikat wie Magnesiumsilikat oder Calciumsilikat, mit BET-Oberflächen von 20 bis 400 m²/g und Primärteilchendurchmessern von 10 bis 400 nm,
- 15 - natürliche Silikate, wie Kaolin und andere natürlich vorkommende Kieselsäure,
- Glasfasern und Glasfaserprodukte (Matten, Stränge) oder Mikroglaskugeln,
- 20 - Metalloxide, wie Zinkoxid, Calciumoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid,
- Metallcarbonate, wie Magnesiumcarbonat, Calciumcarbonat, Zinkcarbonat,
- 25 - Metallhydroxide, wie z.B. Aluminiumhydroxid, Magnesiumhydroxid,
- Ruße. Die hierbei zu verwendenden Ruße sind nach dem Flammruß, Furnace- oder Gasrußverfahren hergestellt und besitzen BET-Oberflächen von 20 bis 200 m²/g, wie z.B. SAF-, ISAF-, HAF-, FEF- oder GPF-Ruße.

30

- Kautschukgele, insbesondere solche auf Basis Polybutadien, Butadien/Styrol-Copolymere, Butadien/Acrylnitril-Copolymere und Polychloropren.

Besonders bevorzugt werden hochdisperse Kieselsäuren und Ruße.

5

Die genannten Füllstoffe können alleine oder im Gemisch eingesetzt werden. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthalten die Kautschukmischungen als Füllstoffe ein Gemisch aus hellen Füllstoffen, wie hochdispersen Kieselsäuren, und Rußen, wobei das Mischungsverhältnis von hellen Füllstoffen zu Rußen bei 0,05 bis 10, bevorzugt 0,1 bis 10 liegt.

10

Die Füllstoffe werden bevorzugt als Feststoffe oder als Aufschlämmung in Wasser oder einem Lösungsmittel zur Lösung des/der hydroxylgruppenhaltigen, in Lösung polymerisierten Kautschuke hinzugegeben. Die Kautschuklösung kann vorher hergestellt werden, bevorzugt wird aber die aus der Polymerisation stammende Lösung direkt eingesetzt. Anschließend wird das Lösungsmittel thermisch oder bevorzugt mit Hilfe von Dampf entfernt. Die Bedingungen dieses Stripp-Prozesses lassen sich leicht durch Vorversuche ermitteln.

15

Weiterhin bevorzugt werden die Füllstoffe zum festen hydroxylgruppenhaltigen Kautschuk oder einem Gemisch aus Kautschuken hinzugegeben und auf bekannte Weise, z.B. mit einem Knetter, eingemischt.

20

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen enthalten gegebenenfalls weiterhin Vernetzer. Als Vernetzer können Schwefel oder Peroxide eingesetzt werden, wobei Schwefel besonders bevorzugt wird. Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen können weitere Kautschukhilfsprodukte enthalten, wie Reaktionsbeschleuniger, Alterungsschutzmittel, Wärmestabilisatoren, Lichtschutzmittel, Ozonschutzmittel, Verarbeitungshilfsmittel, Weichmacher, Tackifier, Treibmittel, Farbstoffe, Pigmente, Wachse, Streckmittel, organische Säuren, Verzögerer, Metalloxide sowie

25

30

Aktivatoren wie Triethanolamin, Polyethylenglykol, Hexantriol etc. die der Gummi-industrie bekannt sind.

5 In den bevorzugten Kautschukmischungen mit hochaktiven gefällten Kieselsäuren ist die Verwendung von zusätzlichen Füllstoffaktivatoren besonders vorteilhaft. Bevorzugte Füllstoffaktivatoren sind schwefelhaltige Silylether, insbesondere Bis-(trialkoxisilyl-alkyl)-polysulfide, wie in DE 2.141.159 und DE-AS 2.255.577 beschrieben, oligomere und/oder polymere schwefelhaltige Silylether der DE-OS 10 4.435.311 und EP-A 670.347, Mercapatoalkyltrialkoxisilane, insbesondere Mercap-topropyltriethoxisilan und Thiocyanatoalkylsilylether, wie z.B. in DE-OS 19.544.469 beschrieben.

Die Kautschukhilfsmittel werden in üblichen Mengen, die sich unter anderem nach dem Verwendungszweck richten, eingesetzt. Übliche Mengen sind z.B. Mengen von 15 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen eignen sich hervorragend zur Herstellung von Formkörpern aller Art.

20 Nichtlimitierende Beispiele dieser Formkörper sind O-Ringe, Profile, Dichtungen, Membranen, Reifen, Reifenlaufflächen, Dämpfelemente und Schläuche.

Besonders bevorzugt werden Reifen und Reifenlaufflächen.

Beispiel 1

Eine Lösung von 500 g Lösungs-Polybutadien-Kautschuk Buna CB 65 (Bayer AG, Li-Typ, cis-1,4-Gehalt ca. 40 %) in 4 l Cyclohexan wird bei 70°C mit 12,5 g 1-Mer-
5 capto-2-ethanol und 1 g Dilauroylperoxid versetzt. Anschließend rührte man 8 Stunden bei 80°C nach. Zu diesem Zeitpunkt hatte sich das Mercaptoethanol zu 39 % umgesetzt. Dann setzte man 2,5 g Antioxidant Vulkanox 4020 (Bayer AG) hinzu und destillierte das Lösungsmittel mit Wasserdampf (100-110°C) ab. Nach dem Trocknen bei 70°C im Vakuum erhielt man 508 g eines farblosen Kautschuks mit der OH-Zahl
10 7, OH-Gehalt 0,21 Gew. %, cis-1,4-Gehalt 40 %. Glastemperatur: -90°C

Beispiel 2:

Es wurde wie in Beispiel 1 verfahren, wobei jedoch nur 6,25 g 1-Mercapto-2-ethanol
15 eingesetzt wurden. Nach 8 Stunden bei 80°C wurden 41 % Umsatz erreicht. Dann wurde das Lösungsmittel mit Wasserdampf (100-110°C) abdestilliert. Nach dem Trocknen bei 70° C im Vakuum erhielt man 505 g eines farblosen Kautschuks mit einem OH-Gehalt von 0,1 %, cis-1,4-Gehalt 40 %, Glastemperatur: -90° C

Beispiel 3:

Eine Lösung von 500 g Lösungs-Polybutadien-Kautschuk Buna VI 47-0 (Bayer AG, Vinyl-BR, Gehalt an 1.2-gebundenem Butadien („Vinylgehalt“) ca. 47 %) in 4 l Cyclohexan wird bei 70°C mit 12,5 g 1-Mercapto-2-ethanol und 1 g Dilauroylper-
25 oxid versetzt. Anschließend rührte man 4 Stunden bei 80°C nach. Zu diesem Zeitpunkt hatte sich das Mercaptoethanol zu 95 % umgesetzt. Dann setzte man 2,5 g Antioxidant Vulkanox 4020 (Bayer AG) hinzu und destillierte das Lösungsmittel mit Wasserdampf (100-110°C) ab. Nach dem Trocknen bei 70°C im Vakuum erhielt man 512 g eines farblosen Kautschuks mit der OH-Zahl 17, OH-Gehalt 0,5 Gew. %, Vinylgehalt ca. 45 %, Glastemperatur -54°C.
30

Patentansprüche

1. Kautschukmischungen enthaltend einen oder mehrere hydroxylgruppenhaltige Kautschuke aufgebaut aus Diolefinen, gekennzeichnet dadurch, daß der oder
5 die hydroxylgruppenhaltigen Kautschuke im Bereich von 0,1 bis 2 Gew.-% gebundene primäre Hydroxylgruppen enthalten und eine Glasstemperatur zwischen -120 bis -50°C besitzen.
2. Kautschukmischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
10 als Diolefine 1,3-Butadien und/oder Isopren einsetzt.
3. Kautschukmischungen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der
cis-1.4-Gehalt des hydroxylgruppenhaltigen, in Lösung polymerisierten Kautschuks größer als 30 % ist.
- 15 4. Kautschukmischungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie neben dem Hydroxylgruppen-haltigen Kautschuk mit einer Glasstemperatur zwischen -120° bis -50°C zusätzliche Kautschuke ausgewählt aus der Reihe Naturkautschuk, Polyisopren und Styrol/Butadien-Copolymere mit Styrolge-
20 halten zwischen 10 und 50 Gew. %. in einer Menge von 0,5 bis 95 Gew. %, bevorzugt 40 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Kautschukmenge in der Kautschukmischung enthalten.
5. Verfahren zur Herstellung von Kautschukmischungen gemäß Anspruch 1,
25 dadurch gekennzeichnet, daß man zu der Lösung des oder der hydroxylgruppenhaltigen Kautschuken einen oder mehrere Füllstoffe in Mengen im Bereich von 0,5 bis 500 Gew.-Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile Kautschuk und gegebenenfalls weitere Hilfsmittel für die Aufarbeitung und/oder Verarbeitung und/oder Stabilisierung zugibt und anschließend das Lösungsmittel
30 entfernt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das Lösungsmittel mit Hilfe von Dampf entfernt.
- 5 7. Verwendung der Kautschukmischungen gemäß Anspruch 1 zur Herstellung von Formkörpern aller Art, insbesondere zur Herstellung von Reifen, besonders bevorzugt von Reifenlaufflächen und Reifenseitenwänden.



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter Application No

PCT/EP 00/03617

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08L19/00 C08C19/20

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08L C08C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EP0-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	C.S.MARVEL ET AL.: "POLYBUTADIENE MODIFIED BY ADDITION OF THIOLS CONTAINING POLAR GROUPS" INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, vol. 45, no. 9, 1953, pages 2090-2093, XP002144506 US page 2093, summary example 262; table III	1,2
X	DE 18 16 394 A (BASf) 2 July 1970 (1970-07-02) page 2, line 24; claims; examples	1-3
X	EP 0 806 452 A (NIPPON ZEON CO) 12 November 1997 (1997-11-12) cited in the application claims 1,3,19	1-4,7

	---/---	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

8 August 2000

Date of mailing of the international search report

28/08/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Humbeeck, F

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 00/03617

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>DE 14 70 920 A (PHILLIPS PETROLEUM) 27 March 1969 (1969-03-27) claim 1</p>	5,6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Inter Application No

PCT/EP 00/03617

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 1816394	A	02-07-1970	BE 743409 A	19-06-1970
			FR 2026775 A	18-09-1970
			GB 1283613 A	02-08-1972
			NL 6918786 A	23-06-1970
EP 0806452	A	12-11-1997	US 6057397 A	02-05-2000
			WO 9623027 A	01-08-1996
DE 1470920	A	27-03-1969	FR 1318385 A	15-05-1963
			GB 933749 A	



INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03617

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC 7 C08L19/00 C08C19/20

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC 7 C08L C08C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	C.S.MARVEL ET AL.: "POLYBUTADIENE MODIFIED BY ADDITION OF THIOLS CONTAINING POLAR GROUPS" INDUSTRIAL AND ENGINEERING CHEMISTRY, band 45, no. 9, 1953, seiten 2090 - 2093, XP002144506 US seite 2093, zusammenfassung beispiel 262; <u>tabelle III</u>	1,2
X	DE 18 16 394 A (BASF) 2 Juli 1970 (1970 - 07 - 02) seite 2, zeile 24; <u>ansprüche; beispiel</u>	1-3
X	EP 0 806 452 A (NIPPON ZEON CO) 12 November 1997 (1997-11-12) In der anmeldung angeführt <u>ansprüche 1, 3, 19</u>	1-4,7

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

8 August 2000

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

28/08/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Telefaxnr.

Bevollmächtigter Bediensteter

Van Humbeeck, F

Telefonnr.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 00/03617

C (Fortsetzung). ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	<p>DE 14 70 920 A (PHILLIPS PETROLEUM) 27 März 1969 (1969 - 03 - 27) <u>ansprüche 1</u></p>	

DE 1816394	A	02-07-1970	BE	743409 A	19-06-1970
			FR	2026775 A	18-09-1970
			GB	1283613 A	02-08-1972
			NL	6918786 A	23-06-1970
EP 0806452	A	12-11-1997	US	6057397 A	02-05-2000
			WO	9623027 A	01-08-1996
DE 1470920	A	27-03-1969	FR	1318385 A	15-05-1963
			GB	933749 A	

